

Должийн Цогтхангай

**ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА КОО «ЭРДЭНЭТ»**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких
металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург
2011

Работа выполнена на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов»
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель –

доктор технических наук, профессор, чл.-корр. РАН

Набойченко Станислав Степанович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Шемякин Владимир Сергеевич

кандидат технических наук

Лебедь Андрей Борисович

Ведущая организация: ООО «Медногорский медно-серный комбинат»
(г. Медногорск)

Защита диссертации состоится «23» декабря 2011 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 при ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. I (зал ученого совета). Тел. (343) 375-41-04. Факс: (343) 374-38-84. E-mail sovet@nich.ustu.ru

Объявление о защите диссертации и автореферат диссертации «21» ноября 2011 г. размещены на официальном сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: www.ustu.ru и направлены для размещения в сети Интернет Министерством образования и науки Российской Федерации по адресу referat_vak@man.gov.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Автореферат разослан «22» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
профессор, д-р техн. наук

Карелов С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Предприятие КОО «Эрдэнэт» ежегодно получает из руд месторождения Эрдэнэтийн-Овоо 500 тысяч тонн медного концентрата с содержанием меди 23-25%. До настоящего времени его продают по цене меди в концентрате. Актуальна разработка собственной технологии переработки медного концентрата на месте с получением товарной катодной меди.

Перспективен гидрометаллургический способ переработки трудновскрываемых халькопиритных медных концентратов КОО «Эрдэнэт», предусматривающий, в частности, выщелачивание растворами азотной кислоты с регенерацией ее из отходящих нитрозных газов. В итоге сульфидная сера окисляется до сульфатов, достигается высокое извлечение меди (до 98%). Очищенный от примесей раствор подвергают электроэкстракции с получением катодной меди.

Цель работы:

Основными целями диссертационной работы являются:

- изучение механизма и кинетических закономерностей выщелачивания сульфидных минералов в растворах азотной кислоты;
- выбор условий выщелачивания медного концентрата, обеспечивающих извлечение не менее 98% меди;
- исследование закономерностей очистки технологических растворов от железа с использованием фосфорорганического реагента;
- определение параметров электроэкстракции меди из смешанных сульфатно-нитратных электролитов;
- разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки медных концентратов КОО «Эрдэнэт».

Научная новизна

- термодинамически (диаграммы $E-pH$) определены условия эффективного растворения сульфидов в азотной кислоте, исключаящие образование элементной серы и оксидов железа;
- согласно кинетическим закономерностям процесс выщелачивания сульфидов при высокой концентрации кислоты протекает во внешнедиффузионной области;
- предложено математическое описание выщелачивания сульфидных минералов азотной кислотой, позволяющее оценить влияние параметров выщелачивания медного концентрата на извлечение меди;

Практическая ценность

Предложена технологическая схема переработки сульфидных медных концентратов на КОО «Эрдэнэт», которая включает:

- выщелачивание концентрата азотной кислотой с утилизацией нитрозных газов и извлечением 98 % меди;

- очистку продуктивных растворов от железа с применением нового фосфорсодержащего осадителя до остаточного содержания железа ниже 10 мг/дм³;

- электроэкстракцию меди из смешанных сульфатно-нитратных электролитов с получением катодной меди;

Предлагаемая технология соответствует требованиям эффективности, экологичности, не требует существенных капитальных затрат.

Методика исследований

Исследования выполнены в лабораторном и укрупненном масштабах. Эксперименты проводили с использованием потенциометрического титрования (прибор «Аквилон»), электрохимические - потенциодинамическим методом (потенциостат IPC-ProM). Для сбора данных лабораторного гидрометаллургического эксперимента применены методы планирования эксперимента, математического моделирования, пакеты специально разработанных компьютерных программ. При анализе химического и фазового состава исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов пользовались аттестованными физико-химическими методами анализа: рентгенофлюоресцентным (VRA-30), рентгенофазовым (MS-46 Камека), атомно-абсорбционным (NovAA 330), металлографическим (микроскоп PZO с компьютерной приставкой Nb-lab).

На защиту выносятся:

- результаты термодинамических расчетов диаграмм E-pH;
- кинетические закономерности выщелачивания сульфидных минералов растворами азотной кислоты;
- оптимизированные параметры выщелачивания медного концентрата;
- способ и показатели очистки раствора от железа с применением нового фосфорсодержащего осадителя;
- технологическая схема переработки медного концентрата с применением регенерируемой азотной кислоты.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы представлены на:

- Международной НТК «Приоритетные направления развития науки и технологий», Тула, апрель 2011;
- Всероссийской НПК с международным участием «Перспективы развития технологий переработки углеводородных и минеральных ресурсов», Иркутск, апрель 2011;
- Международной НТК «Актуальные вопросы металлургии цветных металлов», Красноярск, май 2011;
- VI Международной конференции «Инновационные технологии в горно-металлургической отрасли», ВНИИЦВЕТМЕТ, Республика Казахстан, Усть-Каменогорск, май 2011;

- Международной НПК «Абишевские чтения-2011» «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Республика Казахстан, Караганда, июнь 2011.

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературных источников. Материал изложен на 120 страницах основного текста, содержит 9 таблиц, 44 рисунка; список литературы включает 119 наименований отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении: обоснована актуальность работы, представлены объект, основные цели и перспективные направления исследований.

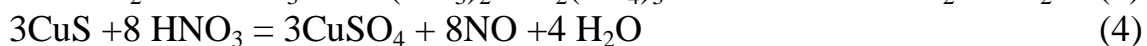
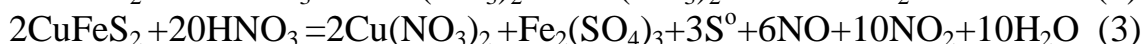
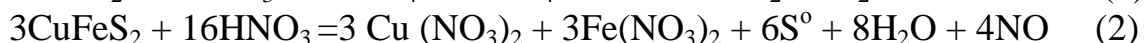
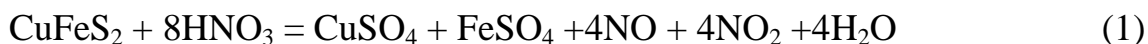
В первой главе приведен анализ литературных данных о способах переработки сульфидных концентратов и минералов. Представлен обзор пирометаллургических способов переработки сульфидного медного сырья, подробно обсуждены достоинства и недостатки известных технологий. Проанализированы гидрометаллургические технологии (сернокислотные, аммиачные, солевые), в том числе автоклавные, с оценкой преимуществ и недостатков. Показано, что предварительный окислительный обжиг, механоактивация концентрата, барботирование воздуха через пульпу и подача в реактор пероксида водорода, а также предварительный сульфатизирующий и хлорирующий обжиг концентрата не обеспечивают приемлемого извлечения меди в раствор.

Сделан вывод о перспективности разработки гидрометаллургической технологии с использованием азотной кислоты, что позволит перерабатывать медные концентраты с высоким (до 98%) извлечением меди без образования элементной серы. Улавливание и доокисление нитрозных газов осуществляют с регенерацией азотной кислоты по известным технологиям. Очищенный от примесей раствор подвергают электроэкстракции с получением катодной меди.

Сформулированы цель, научные и практические задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены результаты изучения минералогического, фазового и элементного составов сырья. Основными минералами медного концентрата являются: халькопирит (CuFeS_2), халькозин (Cu_2S), ковеллин (CuS), борнит (Cu_5FeS_4), пирит (FeS_2). Соотношения основных компонентов концентрата по результатам химического элементного анализа: сульфидная сера (до 35 %) и железо (до 28%); содержание меди достигает 25%.

Основные минералы - составляющие медного концентрата при взаимодействии с азотной кислотой могут образовывать водорастворимые, твердые и газообразные продукты:



Наряду с основными протекают вторичные процессы с участием продуктов первичных реакций взаимодействия исходных компонентов системы:



На основании анализа вероятных реакций выбраны элементы, ионы, твердые фазы, газообразные продукты, сочетания которых использованы как исходные данные для программы «HSC-6» при мольном соотношении сульфидов и азотной кислоты 1:8 (реакции 1, 4 и 5) и температуре 20° и 90°С. Полученные диаграммы потенциал - pH представлены на рис. 1.

С помощью комбинированных диаграмм спрогнозированы результаты, ожидаемые при окислительном выщелачивании сульфидов меди и железа азотной кислотой в различных технологических режимах. Согласно диаграмме, с ростом потенциала и уменьшением pH сульфиды окисляются и разлагаются с образованием элементной серы, ионов меди (II) и железа (II). Начальные высокие окислительные потенциалы (0,90–0,96 В), характерные для растворов HNO_3 при pH 0-1, обеспечивают окисление сульфидов до сульфатов и бисульфатов. При этом должна образовываться смесь нитрозных газов (NO , NO_2 , вероятно и N_2O).

С помощью термодинамических диаграмм E – pH для системы Cu–Fe–S–N–O–H при 20 и 90°С спрогнозированы условия растворения сульфидов, при которых выделение элементной серы и оксидов железа маловероятно.

Изучение кинетических особенностей поведения сульфидов в азотной кислоте проведено для обоснования технологических режимов процесса и определения возможных показателей извлечения металлов в раствор.

Переход меди и железа в раствор на начальной стадии азотнокислого выщелачивания медного концентрата характеризуется высокими скоростями, однако уже через 0,5-1,0 час процесс замедляется. При этом чем больше расход кислоты, тем раньше скорость процесса достигает максимального значения.

Ход кривых извлечения меди и железа в раствор в зависимости от расхода кислоты (рис. 2) заметно различается: если при недостаточном количестве кислоты и низком окислительном потенциале системы (кривые 1 а и б) зависимость имеет предельный характер, что свидетельствует о торможении процесса, то при стехиометрическом и превышающем его расходе кислоты наблюдается параболический характер, ограничения в скорости незначительны. Предельный участок на кривых 1 а и 1 б (рис. 2) обусловлен, вероятно, соосаждением меди с железистым осадком или осаждением ее в виде вторичных сульфидов при низком окислительном потенциале системы, т.е. в условиях недостатка кислоты.

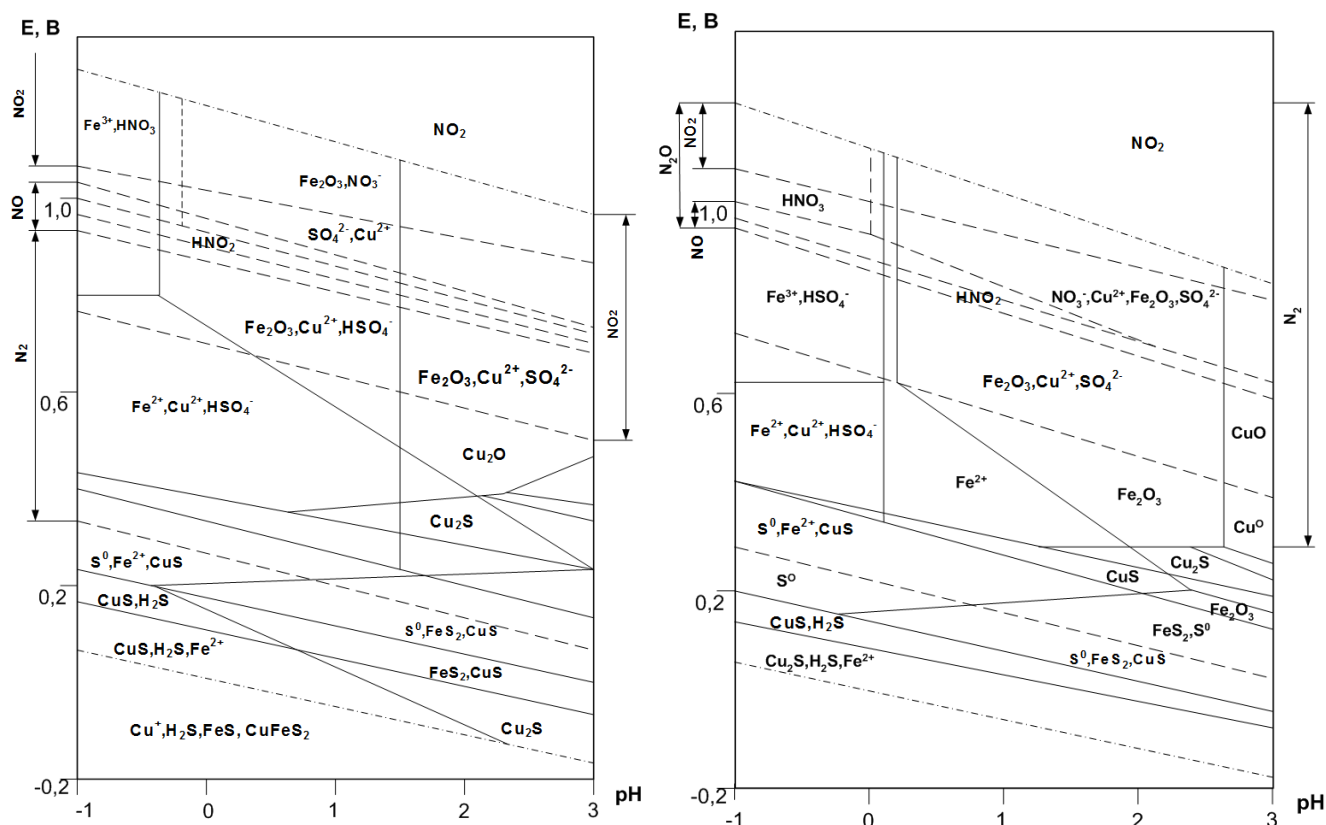
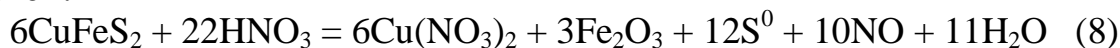


Рис. 1. Комбинированные диаграммы существования соединений меди, железа, серы при взаимодействии с азотной кислотой при температуре 20⁰ (а) и 90⁰С (б)

Согласно уравнению реакции взаимодействия халькопирита с азотной кислотой:



возможно торможение выщелачивания оболочкой нерастворимых продуктов S^0 и Fe_2O_3 , покрывающих поверхность исходных сульфидов и образующихся при дефиците кислоты. Расчет критерия Пиллинга – Бедвордса производили по известной формуле:

$$K_{\text{п-б}} = \gamma M_{\text{п}} d_{\text{и}} / M_{\text{и}} d_{\text{п}}, \quad (9)$$

где γ - число молей серы и оксида железа, образующихся из 1 моля халькопирита, равное, соответственно 2 и 0,5 по реакции (8); $M_{\text{и}}$ и $M_{\text{п}}$ – молярные массы исходного сульфида и продукта его окисления; $d_{\text{и}}$ и $d_{\text{п}}$ – удельные плотности исходного и продукта ($d_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,20$, $d_{\text{S}} = 2,07$, $d_{\text{CuFeS}_2} = 4,20$).

При совместном присутствии в пленке обоих продуктов, величина $K_{\text{п-б}} = 1,03$. Вероятно, с уменьшением концентрации кислоты пленка на поверхности частиц концентрата становится более сплошной, что и может быть причиной заметного внутридиффузионного торможения процесса.

При стехиометрическом и превышающем стехиометрию расходах кислоты параболическая форма зависимостей указывает на внешнелдиффузионный контроль процесса. В этом случае общий порядок реакции соответствует частному порядку по азотной кислоте и будет близок к 1.

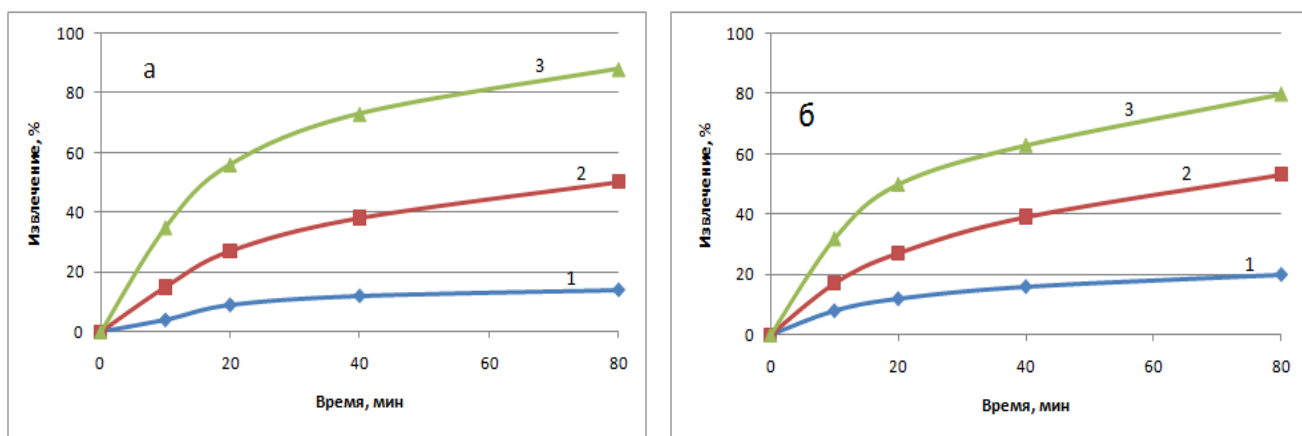


Рис. 2. Извлечение Cu^{+2} (а) и Fe^{+3} (б) из медного концентрата азотной кислотой при ее расходе, % к стехиометрическому: 1 - 60; 2 - 100; 3 - 120

Экспериментальные данные в координатах « $1/C - \tau$ » описываются прямой, что характерно для реакций второго порядка. Константу скорости для реакции (1) рассчитали по формуле :

$$K = (1/C_{\text{HNO}_3}) \text{tg} \alpha \cdot \xi = 4,005 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{мин}, \quad (10)$$

где C_{HNO_3} – концентрация кислоты в растворе, моль/дм³; α – угол наклона прямой к оси абсцисс, ξ – отношение масштабов по оси абсцисс и ординат.

На рис. 3 представлена кинетика извлечения меди из халькопирита CuFeS_2 (а), железа из пирита FeS_2 (б), меди из их смеси (в) и меди из медного концентрата в зависимости от Ж:Т. Эти данные использованы для расчета начальных и суммарных скоростей процесса. Видно существенное влияние расхода кислоты, плотности пульпы и типа сульфида на скорость образования сульфатной меди. В разбавленных пульпах начальная скорость процесса окисления CuFeS_2 высока; при уменьшении Ж:Т заметно замедляется. Для пирита зависимость иная: скорость начальной стадии с разбавлением пульпы повышается, а во времени - уменьшается и практически не зависит от кислотности среды при достижении стехиометрического расхода HNO_3 . Аналогичная зависимость характерна для смеси минералов $\text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ и медного концентрата при выщелачивании их азотной кислотой в течение 60 минут.

С учетом параболической формы кинетических кривых (рис. 3) и данных рис. 4, начало изучаемого процесса характеризуется высокими скоростями ($v_0 = (2-5,5) \cdot 10^{-2} \text{ М/с}$) (4 а), однако константы скорости, рассчитанные для суммарного процесса, существенно меньше ($K = (0,6-1,2) \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{мин}$) (рис. 4 б). Следовательно, кинетические характеристики процесса в начальной его стадии и по завершению должны отличаться. Линейное увеличение скорости окисления всех сульфидов с повышением кислотности на начальной стадии процесса и уменьшение ее во времени позволяют предположить, что в начальный период процесс развивается в кинетической (и даже внешнEDIффузионной, а со временем - во внутрEDIффузионной областях, отражающих существенную роль пленок продуктов взаимодействия.

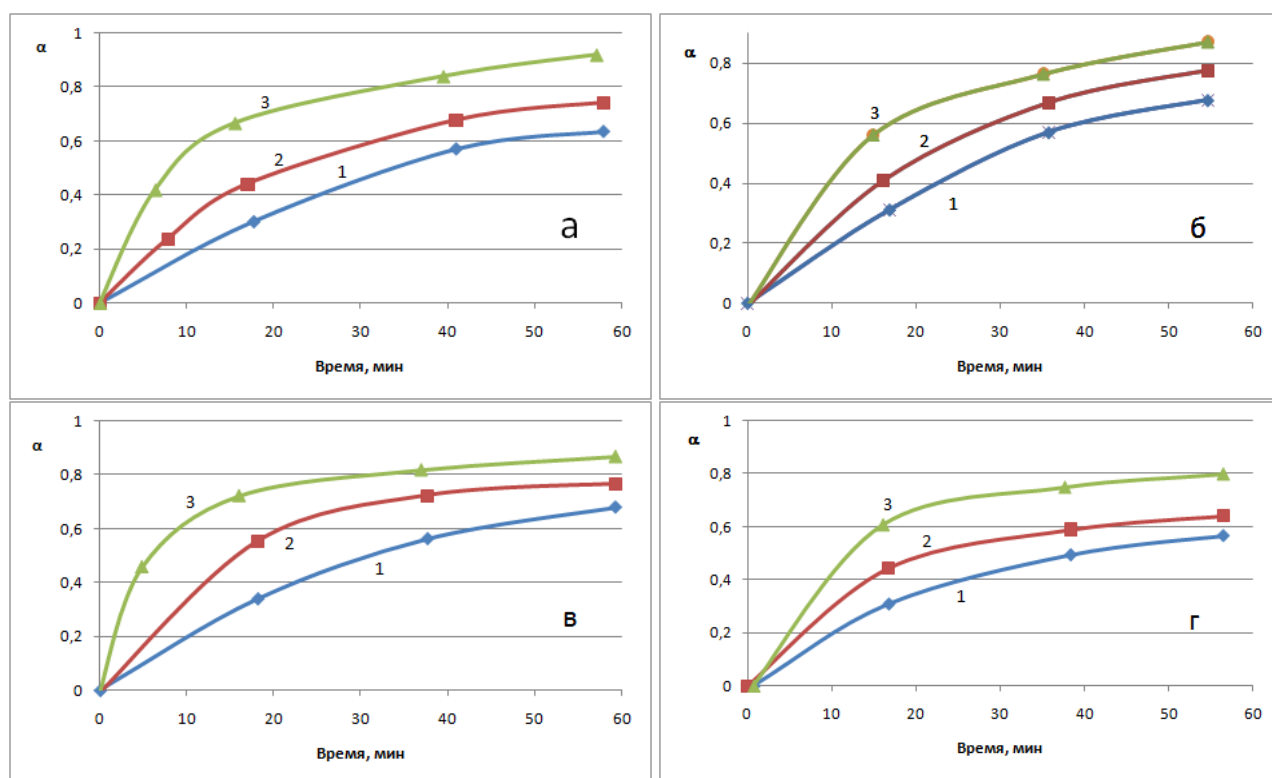


Рис. 3. Зависимость извлечения меди из CuFeS_2 (а), железа из FeS_2 (б), меди из их смеси (в) и медного концентрата (г) от Ж:Т при 90°C :
1 - Ж:Т=4; 2 - Ж:Т=6; 3 - Ж:Т=8;

Для определения частного порядка реакции $n_{\text{каж}}$ извлечения меди из халькопирита в начальной стадии процесса по HNO_3 полученные результаты обработаны в виде логарифмической зависимости « $\lg(\Delta\alpha/\Delta\tau) - \lg C$ », где $\Delta\alpha$ – градиент извлечения в единицу изменения времени $\Delta\tau$, C – концентрация HNO_3 (рис. 5); полученная линейная зависимость позволяет определить $n_{\text{каж}}$ как $\text{tg}\gamma$, угла наклона ее к оси абсцисс.

Частные порядки реакций в изучаемом интервале концентраций кислоты на начальной стадии составляют для халькопирита 0,75 и пирита 0,62. Для смеси сульфидов и медного концентрата аналогичные расчеты с использованием данных рис.5 и 6 показали, что $n_{\text{каж}}$ по компонентам в интервале концентраций HNO_3 1,5–5,5 М составляли 0,82 и 0,99 соответственно.

Таким образом, значения $n_{\text{каж}}$, полученные для реакции извлечения меди из сульфидов как по расходу кислоты, так и по соотношению реагентов, являются дробными, что характерно при протекании процесса в кинетической области. Однако этот фактор не является определяющим в идентификации режима процесса, а влияние расхода кислоты на его протекание осложняется тем, что кислота расходуется на выщелачивание других компонентов сырья и может принимать участие в различных побочных реакциях, например, в гидролизе.

Для уточнения лимитирующей стадии изучаемого процесса была проведена серия опытов в термостатированных условиях при температурах 40, 60 и 90⁰С. Экспериментальные данные представлены на рис. 6.

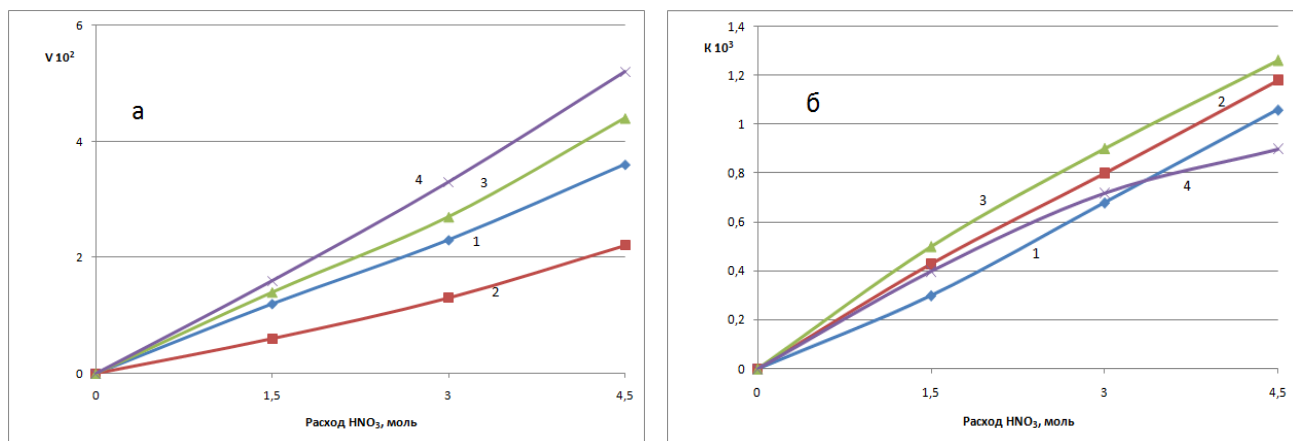


Рис. 4. Влияние расхода HNO_3 на начальные (а) и суммарные (б) скорости извлечения меди из CuFeS_2 (1), железа из FeS_2 (2), меди из их смеси (3) и медного концентрата (4) при 90⁰С

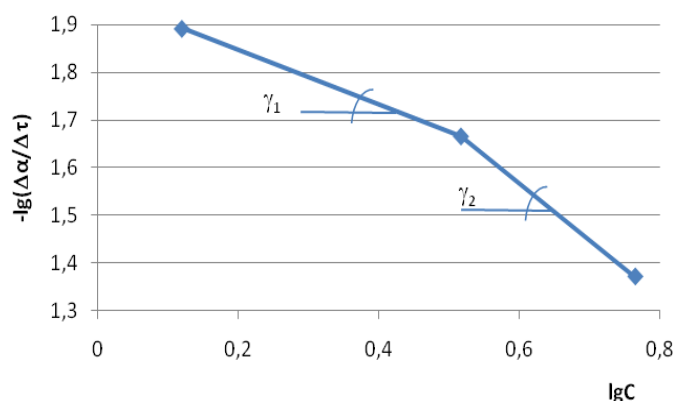


Рис. 5. Логарифмическая зависимость извлечения меди из CuFeS_2 от концентрации HNO_3

При обработке полученных данных в координатах « $-\lg(\Delta\alpha/\Delta\tau) - 1/T$ » (рис. 7) формируется линейная зависимость, тангенс угла которой к оси абсцисс позволяет вычислить энергию активации по формуле

$$E_a = 2,3R|\text{tg}\beta|\xi, \quad (11)$$

где ξ -масштабное отношение осей координат зависимости « $-\lg(\Delta\alpha/\Delta\tau) - 1/T$ ».

Как следует из рис. 7, $\text{tg}\beta = 0,65$,. тогда $E_a = 6,3$ кДж/моль.

Аналогичные расчеты для суммарного процесса показали уменьшение E_a до 4,5 кДж/моль.

Полученные значения E_a свидетельствуют о незначительной зависимости скорости извлечения меди из халькопирита от температуры, т.е., как и предполагалось, начальный период процесса протекает во внешнедиффузионном режиме; с образованием пленок продуктов взаимодействия сульфидов с азотной кислотой процесс смещается во внутридиффузионный режим.

При достаточно высоком окислительном потенциале системы (не менее 0,7 В, концентрации кислоты 4,5- 5,0 М), пленки элементарной серы и оксида железа не формируются, в этом случае извлечение меди и железа в раствор ограничено только внешней диффузией, что наблюдается при высоких Ж:Т и расходе кислоты, превышающем стехиометрический.

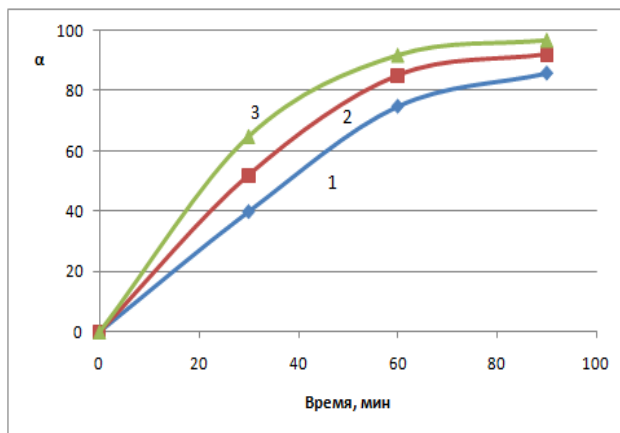


Рис. 6. Зависимость извлечения меди из медного концентрата от температуры, °С: 1 - 40, 2 - 60; 3 - 90

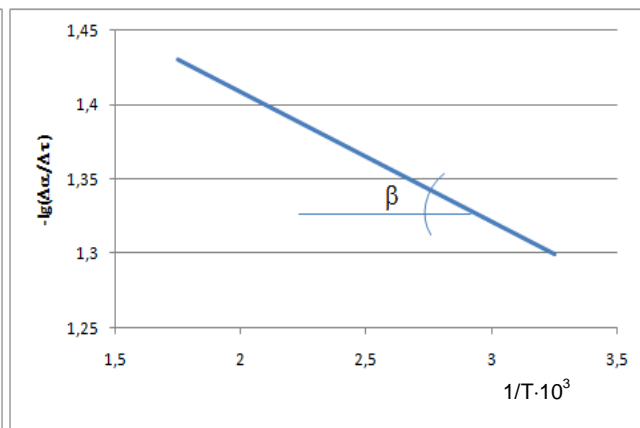


Рис. 7. Зависимость Аррениуса для процесса выщелачивания медного концентрата азотной кислотой

Как было показано термодинамическим анализом вероятных взаимодействий минералов медного концентрата с азотной кислотой, продукты реакций обусловлены величиной окислительно-восстановительного потенциала, который изменяется под воздействием соотношения жидкой и твердой фаз (Ж:Т), расхода кислоты и продолжительности процесса.

Влияние перечисленных факторов на показатели изучаемого процесса оценивали с использованием метода математического планирования экспериментов. В качестве параметра оптимизации было выбрано извлечение меди в раствор (Y).

По технологическим соображениям и с учетом результатов термодинамической оценки исследуемая область факторного пространства ограничена следующими пределами: соотношение Ж:Т (X_1) - 4–8, расход азотной кислоты (X_2) - 2–6 моль кислоты на моль сульфидов (40–90 мл на 30 г концентрата), продолжительность (X_3) 60–120 мин. Температура экзотермических реакций взаимодействия сульфидов с азотной кислотой зависит от интенсивности процесса практически самопроизвольно, поэтому в качестве регулируемого фактора не учтена. Планирование осуществляли по матрице полного трехфакторного эксперимента 3^3 .

С помощью компьютерной программы Statistica-7 полученные данные обработаны в виде поверхностей отклика (рис. 8).

При обработке плотной пульпы (рис. 8 а, Ж:Т=4) максимального извлечения меди удастся достигнуть только при продолжительности выщелачивания 120 мин. В более разбавленной среде (рис. 8 б, Ж:Т=8) медь полно

извлекали уже через 30-40 мин выщелачивания, практически вне зависимости от расхода кислоты.

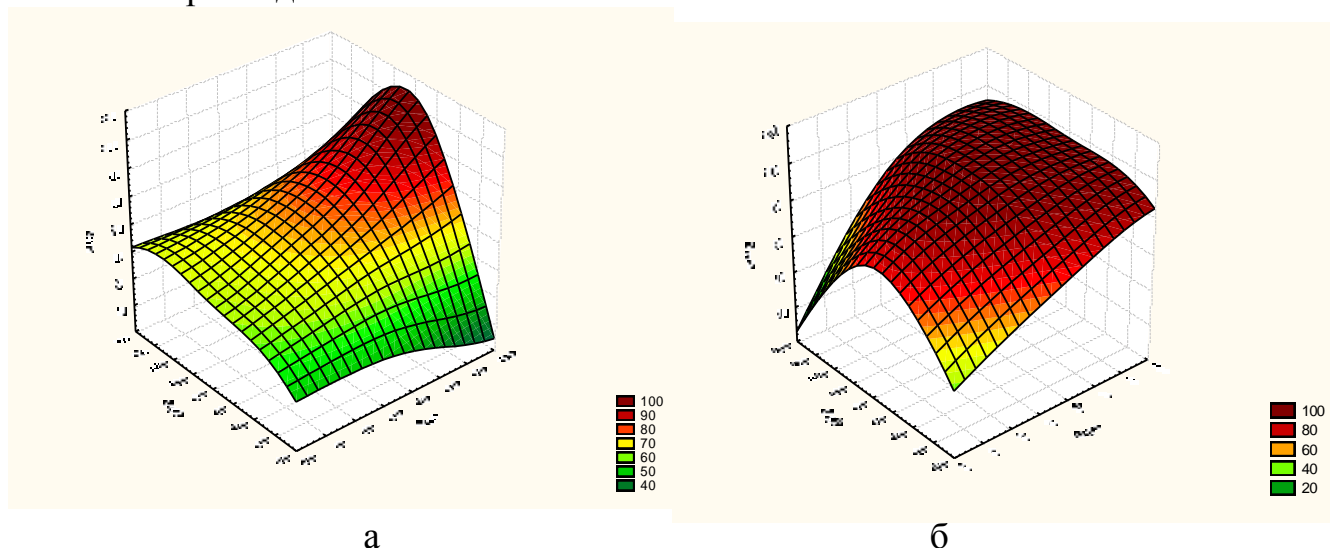


Рис. 8. Зависимость извлечения меди в раствор от плотности пульпы:
а - Ж:Т=4; б - Ж:Т=8

Анализируя форму поверхности отклика при варьировании плотности пульпы и продолжительности процесса при фиксированном расходе HNO_3 , можно отметить ее «седловидный» характер при недостатке кислоты (рис. 9 а) и выражено - выпуклый при достаточной ее концентрации (рис. 9 б).

Исследования при фиксированной продолжительности процесса: 60, 90 и 120 минут позволили выявить взаимное влияние плотности пульпы и расхода кислоты на извлечение меди (рис. 10). При ограниченном времени процесса в большей степени сказывается роль плотности пульпы; с увеличением продолжительности выщелачивания по мере растворения большей части концентрата, соотношение Ж:Т возрастает спонтанно, и тогда превалирующей становится роль кислотности раствора.

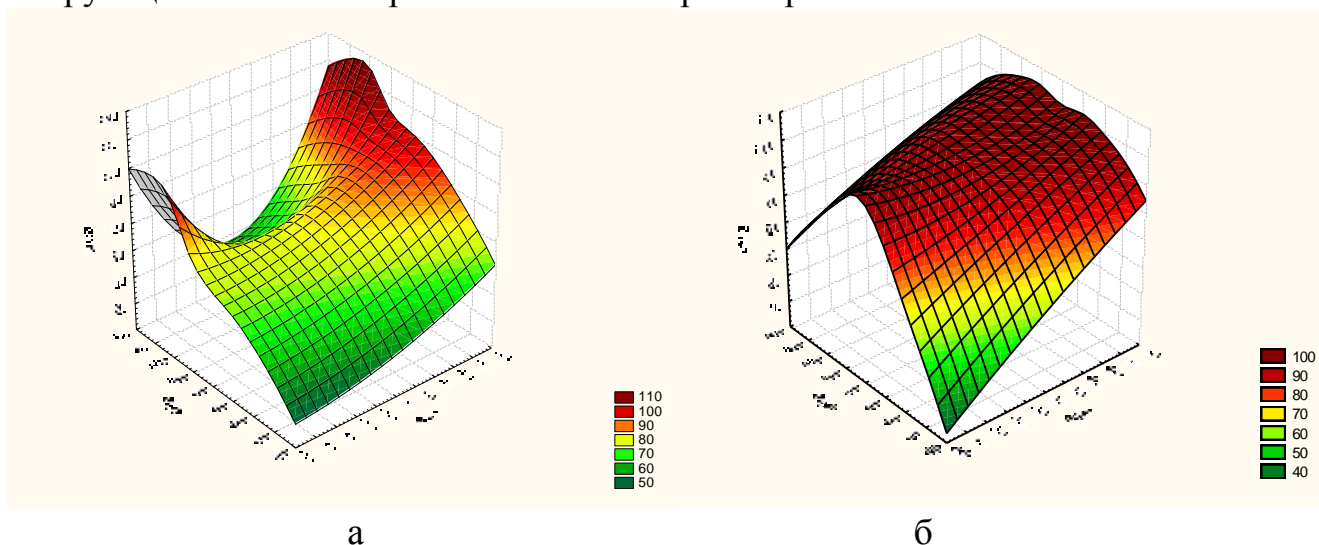


Рис. 9. Зависимость степени извлечения меди от расхода кислоты, мл:
а - 40; б - 90

Таким образом, наибольшую роль в повышении степени извлечения меди вносит расход кислоты (точнее, изменение ее концентрации по ходу процесса). Исходная плотность пульпы, уменьшающаяся в результате растворения концентрата, рекомендуется не менее Ж:Т=4. Продолжительность выщелачивания, позволяющая обеспечить извлечение не менее 90% Cu составляет 90 минут и более.

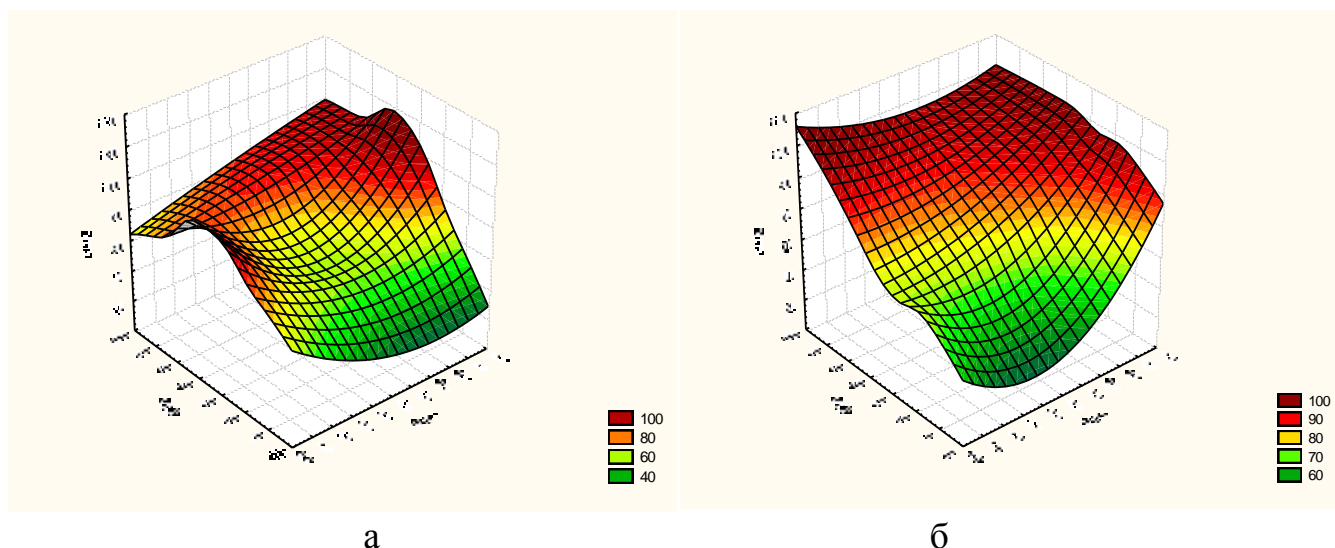


Рис. 10. Зависимость степени извлечения меди от продолжительности выщелачивания, мин: а - 90; б - 120

Результаты планированного эксперимента обобщены в форме математических зависимостей в виде полных полиномов, позволяющие оценить вклад каждого фактора в эффективность процесса выщелачивания меди (Y_1) и железа (Y_2):

$$Y_1 = 221,44 - 43,89X_1 - 2,06X_2 - 1,47X_3 + 1,53X_1^2 + 0,45X_1X_2 + 0,24X_1X_3 + 0,02X_2X_3 - 0,004X_1X_2X_3 \quad (12)$$

$$Y_2 = 191,54 - 47,49X_1 - 1,37X_2 - 1,10X_3 + 1,83X_1^2 - 0,46X_1X_2 + 0,250X_1X_3 + 0,02X_2X_3 - 0,004X_1X_2X_3 \quad (13)$$

Все коэффициенты приведенных полиномов оказываются значимыми, что свидетельствует об адекватности полученных моделей.

Наибольшее влияние на извлечение меди и железа в раствор оказывают концентрационные факторы: плотность пульпы, концентрация кислоты и их сочетание.

Таким образом, совместный анализ поверхностей отклика и математических моделей показал, что при расходе кислоты 120% к стехиометрическому и соотношении Ж:Т=6 продолжительность эксперимента составит 60 минут, при котором обеспечивается извлечение меди в раствор не менее 98%.

В третьей главе представлены результаты исследования очистки растворов от железа и электроэкстракции меди.

Потенциометрическое исследование процесса осаждения железа гидротитриметрическим методом показали неэффективность этого процесса вследствие

высокого расхода щелочи, образования аморфных осадков, плохо фильтруемых пульп гидроксида железа.

В качестве осадителя применили комплексон нитрилтриметиленфосфовую кислоту (НТФ), образующую с ионами железа (III) в кислой среде прочные труднорастворимые комплексонаты состава $\text{Fe}_3\text{H}_3(\text{ntph})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворимость его при комнатной температуре составляет $9,85 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, что позволяет количественно и селективно вывести железо из раствора в присутствии многих сопутствующих металлов, в частности, меди.

При всех исследованных соотношениях «металл:лиганд» (2:1; 3:2; 2:3) формируются как микрокристаллические, так и агрегатированные структуры, затруднений при фильтрации конечных пульп не наблюдается. Полученный железо-фосфонатный комплексонат предполагается использовать в качестве сырья для производства железо-фосфорной лигатуры.

Исследование процесса электроэкстракции меди из раствора выщелачивания медного концентрата проводили методом снятия поляризационных потенциодинамических кривых (потенциостат «IPC-proM») с автоматической регистрацией результатов.

В растворе нитрата меди катодные токи регистрируются только в области потенциалов электроосаждения меди ($E \approx -0,12$ В) и выделения водорода ($E \approx -0,22$ В). Присутствие катионов меди в растворе позволяет исключить выделение токсичных продуктов восстановления HNO_3 и не допустить протекания паразитарных реакций восстановления азотсодержащих ионов, снижающих выход по току для меди. Влияние состава раствора на кинетику восстановления меди (рис. 11) изучали на модельных растворах следующего состава: сульфатном (1) – 50 г/дм³ Cu (0,78 М), H_2SO_4 – 49 г/дм³ (1 М по иону водорода), нитратном (4) – 50 г/дм³ Cu (0,78 М), HNO_3 – 63 г/дм³ (1 М по иону водорода), смешанном (2) – CuSO_4 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ = 10:1 (растворы 1+4), и смешанном (3) при соотношении нитрат:сульфат = 1:1 (растворы 1+4).

Восстановление меди из электролитов различного анионного состава, с одинаковой концентрацией меди и ионов водорода, протекает по одному механизму: торможения восстановления меди не наблюдается, угол наклона кривых к оси развертки потенциала одинаков. Совмещение катодных поляризационных зависимостей в общих координатах приводит к наложению кривых друг на друга, что отражает независимость процесса восстановления меди от анионного состава электролита. Скорость процесса восстановления меди зависит от ее концентрации (рис. 11); торможения процесса и пассивации катода в исследованном диапазоне концентраций не наблюдали.

Температурные зависимости изменения плотности катодного тока от потенциала получены при 25, 50 и 80 °С в электролите, состоящем из смеси солевых растворов в соотношении CuSO_4 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ = 1:1 (50 г/дм³ Cu^{2+} , 1 моль/дм³ азотной кислоты); использовали катод, изготовленный из нержавеющей стали.

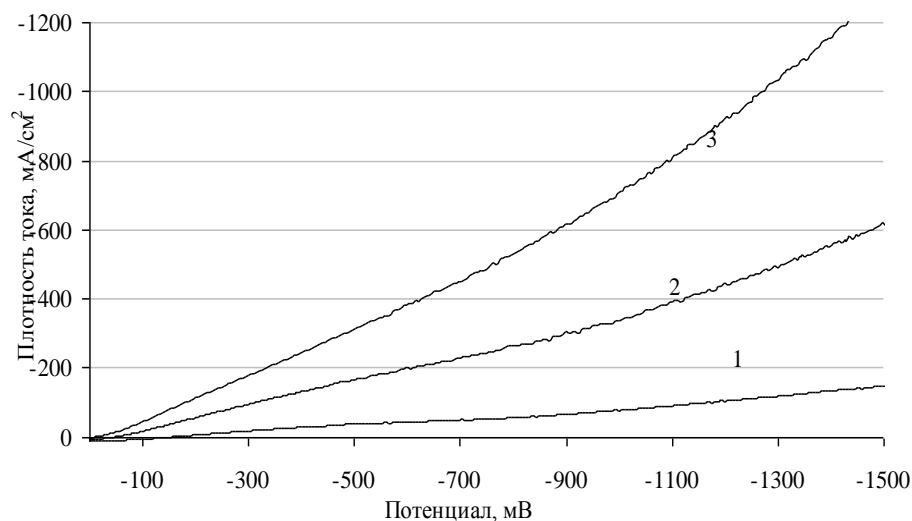


Рис. 11. Зависимости плотности катодного тока от потенциала при различной концентрации меди в электролите, г/дм³: 1-5; 2 – 25; 3 – 50

Предположения о природе катодной поляризации подтверждаются анализом экспериментальных данных: по тангенсам угла наклона прямых зависимости «логарифм плотности тока - обратная температура» вычислена энергия активации разряда ионов меди. Величина E_a практически не зависит от потенциала электрода и составляет 18,5-21,3 кДж/моль, что характерно для концентрационной поляризации.

Эксперименты на лабораторном электролизере показали, что электроэкстракцию меди из смешанного сульфатно-нитратного электролита можно эффективно осуществлять при плотности тока 200 А/м², при концентрации меди от 50 до 5 г/дм³, с выходом по току 98, 5%.

В четвертой главе приведены технологическая (рис. 12) и аппаратурная схемы переработки медного концентрата КОО «Эрдэнэт» с использованием азотнокислого выщелачивания, включающая регенерацию растворителя, очистку полученных растворов от железа, электроэкстракцию меди.

Материальный баланс рассчитан на 100 кг концентрата (состав, %: 23-25 Cu, 23-28 Fe, 32-35 S) по отдельным операциям, объединен по оборотным растворам в единую систему распределения компонентов по продуктам.

При переработке 100 кг медного концентрата можно получить 19,87 кг катодной меди (сквозное извлечение 85,5%), 22,7 кг силикатно-кальциевого кека и 117,2 кг железо-фосфонатного осадка. При этом на выщелачивание расходуется 233 кг концентрированной азотной кислоты, которая регенерируется при утилизации отходящих нитрозных газов. Все промывные воды также являются оборотными.

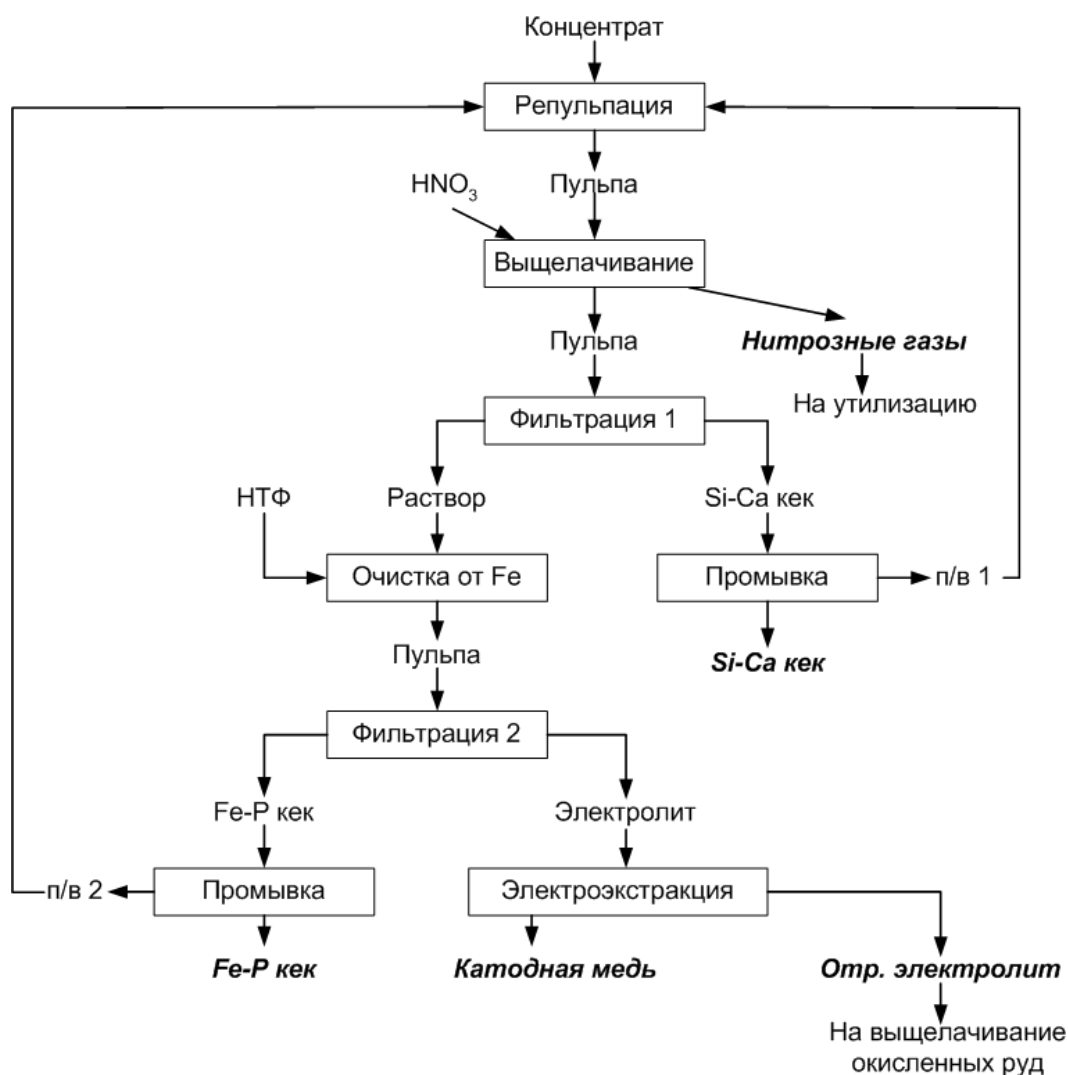


Рис. 12. Технологическая схема переработки медного концентрата КОО «Эрдэнэт»

Общие выводы:

1. Для безотходной технологии переработки медных концентратов КОО «Эрдэнэт» экономичными, экологически выдержанными и эффективными являются гидрометаллургические технологии, в частности, с использованием азотнокислого выщелачивания.

2. По данным термодинамического анализа процесса взаимодействия сульфидных минералов с азотной кислотой (построение диаграмм Пурбе) установлено, что в системе «медь-железо-сера-азотная кислота» возможно разделение меди и железа в процессах окисления без выделения элементарной серы.

3. Скорость выщелачивания сульфидов в азотной кислоте при ее недостатке контролируется диффузией через оболочку ее продуктов S^0 и Fe_2O_3 , покрывающую поверхность исходного сульфида. Величина критерия Пиллинга-Бедвордса ($K_{п-б} = 1,03$), указывает на то, что эта пленка отличается сплошностью и способна создавать внутридиффузионное торможение процесса.

4. При стехиометрическом и избыточном расходе кислоты суммарный порядок реакции определяется частным порядком по азотной кислоте. При достаточно высоком окислительном потенциале системы (0,7 В), (4,5-5,0 М HNO_3), пленки элементной серы и оксида железа не формируются.

5. Получено математическое описание процесса в виде полных полиномов, позволяющее оценить роль каждого фактора в извлечение при выщелачивании меди и железа. Предложены условия выщелачивания медного концентрата азотной кислотой, обеспечивающие извлечение меди не менее 98%.

6. Для очистки раствора, полученного при выщелачивании медного концентрата, от железа использован комплексон нитрилтриметилен-фосфоновая кислота (НТФ), образующий в кислой среде с железом прочные труднорастворимые комплексонаты состава $\text{Fe}_3\text{H}_3(\text{ntph})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, позволяющие селективно и количественно выделить железо из раствора. Полученный железо-фосфонатный осадок может быть использован в дальнейшем как сырье для производства железо-фосфорной лигатуры.

7. Заключительной операцией технологической цепи является электроэкстракция меди из очищенного раствора. Восстановление меди из электролитов смешанного анионного состава, с одинаковой концентрацией меди и ионов водорода, протекает по схожему механизму. Характер зависимостей скорости электродного процесса от концентрации меди в электролите и температуры позволяет предположить концентрационный механизм поляризации.

8. Для сульфатно-нитратных электролитов предложены следующие условия электролиза: $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$ - 50 г/дм³; C_{H^+} - 1 моль/дм³; температура 20-25⁰С; плотность катодного тока 200 - 400 А/м².

9. Предложена технологическая схема переработки медного концентрата КОО «Эрдэнэт» с получением катодной меди и с регенерацией растворителя.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Набойченко С.С., Цогтхангай Д., Доржпурэв М. Гидрометаллургическая активация халькозинового концентрата // Известия Вузов. Цветная металлургия. 1982. № 5. С. 18-21.

2. Набойченко С.С., Цогтхангай Д. Гидрометаллургическая переработка халькозинового концентрата с использованием автоклавного окислительного выщелачивания // Известия Вузов. Цветная металлургия. 1983. № 1. С. 55-58.

3. Цогтхангай Д., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Набойченко С.С. Термодинамика реакций при азотнокислом выщелачивании минералов медного концентрата // Известия Вузов. Цветная металлургия. 2011. № 2. С. 7-11.

4. Tsogtkhankhai D., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. and Naboichenko S.S. Thermodynamics of Reactions during Nitric Acid Leaching of Minerals of a Copper Concentrate // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2011, Vol. 52, No. 2, P. 135–139.

5. Цогтхангай Д., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Набойченко С.С. Оптимизация процесса выщелачивания медного концентрата азотной кислотой методом планирования эксперимента // Научно-технический Вестник Поволжья. 2011. №1, С. 48-52.

6. Цогтхангай Д., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. Исследование азотнокислой переработки медных концентратов / Материалы Всероссийской НПК с международным участием «Перспективы развития технологий переработки углеводородных и минеральных ресурсов». Иркутск. 2011. С. 21-22.

7. Цогтхангай Д., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Набойченко С.С. Азотнокислородное выщелачивание медных концентратов как альтернатива их пирометаллургической переработке / Международная НТК «Приоритетные направления развития науки и технологий». Тула. 2011. С.215-217.

8. Цогтхангай Д., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Набойченко С.С. Изучение кинетических закономерностей выщелачивания медных концентратов азотной кислотой / Международная НТК «Инновационные технологии в горно-металлургической отрасли». Усть-Каменогорск. 2011, С. 202-206.

9. Цогтхангай Д., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. Исследование выщелачивания медных концентратов азотной кислотой / Международная НТК «Абишевские чтения-2011», «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Караганда, 2011. С. 101-103.